

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-3776

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 15/55

D 0 6 M 15/55

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-148636

(22) 出願日 平成7年(1995)6月15日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(71) 出願人 000110491

ナガセ化成工業株式会社

大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号

(72) 発明者 安部 有紀子

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(72) 発明者 高田 忠彦

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル繊維の処理方法

(57) 【要約】

【目的】 ポリエステル繊維とゴム類との接着における、エポキシ化合物やイソシアネート化合物などに懸念される毒性の問題を解消し、従来と同等あるいはそれ以上の接着性能を発揮できるポリエステル繊維の処理方法を提供すること。

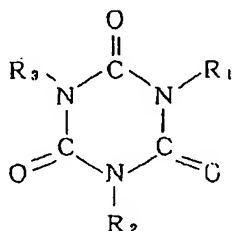
【構成】 ポリエステル繊維を第一処理剤で処理し、次いでレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス (R F L) を含む第二処理剤で処理するに際し、第一処理剤として、イソシアヌル酸骨格を有するグリシジル化合物を、分子内に活性水素を有する官能基を1個以上持つ化合物と反応させた後、残存しているエポキシ基を塩酸で反応させて得られた化合物 (C) を含む処理剤を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル繊維を第一処理剤で処理し、次いでレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス (RFL) を含む第二処理剤で処理する処理方法において、第一処理剤が、イソシアヌル酸骨格を有するグリシジル化合物 (A) を、分子内に活性水素を有する官能基を 1 個以上持つ化合物 (B) と反応させた後、残存しているエポキシ基を塩酸で反応させることにより得られる化合物 (C) を含むことを特徴とするポリエステル繊維の処理方法。

【請求項 2】 化合物 (A) が、下記一般式 (化 1) で表されるイソシアヌル酸骨格を有するグリシジル化合物である請求項 1 記載のポリエステル繊維の処理方法。

【化 1】



式中、R<sub>1</sub> はグリシジル基、またはグリシジロキシエチル基を表し、また R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> は、それぞれ水素原子、グリシジル基、グリシジロキシエチル基、またはヒドロキシエチル基を表す。

【請求項 3】 化合物 (B) が、下記一般式 (化 2) で表される化合物である請求項 1 記載のポリエステル繊維の処理方法。

【化 2】 R<sub>1</sub>XH

式中、R はアルキル基、またはヒドロキシ基、カルボキシ基、アルカノイルオキシ基およびアルコキシカルボニル基からなる群から選ばれた少なくとも一種の官能基を有するアルキル基を表し、X は O、N<sub>2</sub> (Z は H、アルキル基、もしくはヒドロキシアルキル基)、S、または CO<sub>2</sub> を表す。

【請求項 4】 化合物 (B) が、エタノール、ブタノール、ドデシルメルカプタン、ブチルアミン、ジブチルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、酢酸、プロピオン酸、酪酸、チオグリコール、チオグリコールモノ酢酸エステル、β-メルカプトプロピオン酸、およびβ-メルカプトプロピオン酸メチルエステルからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物である請求項 3 記載のポリエステル繊維の処理方法。

【請求項 5】 第一処理剤が、ブロックドポリイソシアネート化合物 (D) およびゴムラテックス (E) を含む請求項 1~4 のいずれか 1 項記載のポリエステル繊維の処理方法。

【請求項 6】 第二処理剤が、ブロックドポリイソシア

ネート化合物 (D')、および/またはエチレン尿素化合物 (F) を含むレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス (RFL) である請求項 1~5 のいずれか 1 項記載のポリエステル繊維の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリエステル繊維の処理方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、従来多用されているエポキシ化合物やイソシアネート化合物とは異なる化合物を利用した、繊維とゴムとの接着性を向上せしめるポリエステル繊維の処理方法に関するものである。本発明の方法で処理されたポリエステル繊維は、タイヤコード、ベルト、ホース等のゴム複合体に利用することができる。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート繊維で代表されるポリエステル繊維は、一般に優れた強度、ヤング率、寸法安定性かつ疲労性に優れている等の物理的特性を有しているために、タイヤコード、ベルト、ホース等のゴム複合体の補強用繊維として汎用的に適用されている。

【0003】しかしながらポリエステル繊維は、ナイロン 6、ナイロン 6・6 等のポリアミド繊維と比較すると、通常、ゴムと繊維の接着に広く用いられているレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス (RFL) で処理してもゴム類との接着性が不良で、ポリエステル繊維の優れた力学的な特性を十分に発揮することが出来ない。

【0004】これはポリエステル繊維表面が不活性であり、RFL との親和性、反応性に乏しいこと、さらにはポリエステル中のエステル結合の水素結合能力がナイロンのアミド結合の水素結合能力に比べて小さいことが主因と考えられている。このため、ポリエステル繊維の表面を化学的または物理的に改質し、繊維表面に水酸基などの官能基を導入して RFL との反応性を付与したり、RFL との反応性を有しかつポリエステル繊維とも親和性を有するエポキシ化合物、イソシアネート化合物等の反応性の強い物質で処理して接着性を付与する方法が実用に供されている。

【0005】しかし、最近、エポキシ化合物は健康に与える影響が懸念され初めている。また、イソシアネート化合物は溶剤系で使用しなければならないし、水系で使用するにはブロック化が必要であり、煩雑であるなどの欠点が指摘されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の事情を背景としてなされたもので、その目的は、ポリエステル繊維とゴム類との接着において、エポキシ化合物やイソシアネートなどに懸念される毒性を除去し、併せて従来の技術における前記課題を解消して従来と同等あるいはそれ以上の接着性能を実現し得る処理方法を提供する

ことにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的は、  
「ポリエステル繊維を第一処理剤で処理し、次いでレゾ  
ルシン・ホルマリン・ゴムラテックス（RFL）を含む  
第二処理剤で処理する処理方法において、第一処理剤

が、イソシアヌル酸骨格を有するグリシジル化合物  
（A）を、分子内に活性水素を有する官能基を1個以上  
持つ化合物（B）と反応させた後、残存しているエポキ

シ基を塩酸で反応させることにより得られる化合物  
（C）を含むことを特徴とするポリエステル繊維の処理  
方法。」により達成される。

【0008】本発明におけるポリエステル繊維とは、下  
記一般式（化3）で表される繰り返し単位を主たる構成  
成分とするポリエステルからなる繊維である。

【0009】

【化3】 $-\text{[CO-R-CO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O]}-$   
式中、Rはベンゼン環またはナフタレン環、nは2～6  
の整数を表す。

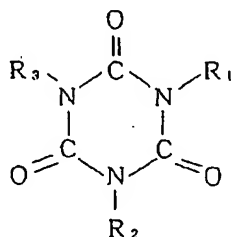
【0010】なかでもエチレングリコールまたはテトラ  
メチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリ  
エステルが好ましく用いられる。具体的なポリエステル  
としてはポリエチレテレフタレート、ポリブチレンテ  
レフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレ  
ンナフタレートなどをあげることができる。かかるポリ  
エステルの分子量、末端カルボキシル基濃度等のポリマ  
ー特性、ならびに繊維のデニール、フィラメント数、断  
面形状、繊維物性、微細構造、添加剤含有の有無につい

てはなんら限定されない。  
【0011】本発明の第一処理剤において使用する化合  
物（C）は、イソシアヌル酸骨格を有するグリシジル化  
合物（A）を、分子内に活性水素を有する官能基を1個  
以上持つ化合物（B）と反応させた後、残存しているエ  
ポキシ基を塩酸で反応させることにより得られるもので  
ある。

【0012】ここで用いられるイソシアヌル酸骨格を有  
するグリシジル化合物（A）としては、例えば下記一般  
式（4）で表されるグリシジル化合物を挙げることがで  
きる。

【0013】

【化4】



【0014】ここで、R<sub>1</sub>はグリシジル基、またはグリ

シジルオキシエチル基を表し、またR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、それ  
ぞれ水素原子、グリシジル基、グリシジルオキシエチル  
基、またはヒドロキシエチル基を表す。なかでも、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、およびR<sub>3</sub>がグリシジルオキシエチル基で  
あるトリス（グリシジルオキシエチル）イソシアヌレー  
ト（例えば、ナガセ化成工業株式会社製デナコールEX  
-301）が好ましい。

【0015】また分子内に活性水素を有する官能基を1  
個以上持つ化合物（B）としては、例えば下記一般式  
（5）で表されるものを挙げるができる。

【0016】

【化5】RXH

ここで、Rはアルキル基、または、ヒドロキシ基、カル  
ボキシル基、アルカノイルオキシ基およびアルコキシカ  
ルボニル基からなる群から選ばれた少なくとも一種の官  
能基を有するアルキル基を表し、XはO、NZ（Zは  
H、アルキル基、もしくはヒドロキシアリル基）、  
S、またはCO<sub>2</sub>を表す。具体的には、例えばエタノール、  
ブタノール等のアルコール類、ドデシルメルカプタ  
ン等のチオール類、ブチルアミン、ジブチルアミン、オ  
クチルアミン等のアルキルアミン類、エタノールアミ  
ン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類、酢  
酸、プロピオン酸、酪酸等のアルキル脂肪酸、チオグリ  
コール類（およびそのエステル）、β-メルカプトプロ  
ピオン酸（およびそのエステル）等をあげることができ  
る。なかでも、β-メルカプトプロピオン酸メチルエス  
テルまたはジエタノールアミンが好ましい。なお、化合  
物（B）にアミノ基が存在する場合には、残存している  
エポキシ基を塩酸で反応させる際、塩酸はエポキシ基以  
外に該アミノ基とも反応して第4級アンモニウム塩基を  
形成することになり、水溶性が向上するので好ましい。

【0017】得られた化合物（C）は、そのまま、また  
は溶液、乳化液、もしくは分散液として使用に供する。  
乳化液または分散液にする場合には、化合物（C）をそ  
のままあるいは必要に応じて少量の溶媒に溶解したもの  
を、公知の界面活性剤（乳化剤、分散剤）、例えばアル  
キルベンゼンスルホン酸ソーダ、ジオクチルスルホサク  
シネートナトリウム塩、ノニルフェノールエチレンオキ  
サイド付加物等を用いて乳化または分散すればよい。ま  
た、溶液にする場合には、そのまま水に溶解させるか、  
溶解剤として少量の界面活性剤を併用し、水に溶解さ  
せればよい。なお、界面活性剤の量は、化合物（C）の  
重量を基準として25重量%以下、好ましくは15重量  
%以下であり、上記範囲を越えると接着性が若干低下す  
る傾向にある。

【0018】本発明の化合物（C）を含む第一処理剤に  
は、さらにブロックポリイソシアネート化合物（D）  
およびゴムラテックス（E）を含んでいることが、接着  
性能向上の点より好ましい。ここでいうブロックポリ  
イソシアネート化合物とは、ポリイソシアネート化合物

とブロック化剤との付加化合物であって、加熱により該ブロック化剤が遊離して活性なポリイソシアネート化合物を生ぜしめるものである。ポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のポリイソシアネート、あるいはこれらポリイソシアネートと活性水素原子を2個以上有する化合物、例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリアルキレングリコール等とをイソシアネート基(—NCO)とヒドロキシル基(—OH)の比が1を越えるモル比で反応させて得られる末端イソシアネート基含有の多価アルコール付加ポリイソシアネートなどが挙げられる。特にトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートの如き芳香族ポリイソシアネートが優れた性能を発現するので好ましい。

【0019】ブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、クレゾール、レゾルシノール等のフェノール類、ジフェニルアミン等の芳香族第二級アミン類、キシリジン等の芳香族ヒンダードアミン類、フタル酸イミド類、カプロラクタム、バレロラクタム等のラクタム類、アセトキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類および酸性亜硫酸ソーダなどを用いる。

【0020】またゴムラテックスとしては、例えば天然ゴムラテックス、スチレン・ブタジエン・コポリマーラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン・ターポリマーラテックス、ニトリルゴムラテックス、クロロブレンゴムラテックス等があり、これらを単独または併用して使用する。これらの中では、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン・ターポリマーラテックスを単独使用または1/2量以上使用した場合が優れた性能を示す。

【0021】第一処理剤にブロックドポリイソシアネート化合物(D)およびゴムラテックス(E)を配合する場合には、化合物(C)、化合物(D)、およびゴムラテックス(E)の各成分の配合重量比は、(C)/[(C)+(D)]を0.05~0.9、(E)/[(C)+(D)]を0.5~1.5とするのが望ましい。特に(C)/[(C)+(D)]は0.1~0.5、(E)/[(C)+(D)]は1~1.0の範囲が好ましい。

【0022】ここで(C)/[(C)+(D)]が上記範囲を外れると、ポリエステル繊維へのゴム付着率が悪くなり、接着性が低下する傾向があり、また、(E)/[(C)+(D)]が上記範囲より小さくなると処理したポリエステル繊維が硬くなり、耐疲労性の低下を招くおそれがあり、一方上記範囲より大きくなると接着性が

低下してくる。

【0023】化合物(C)を含む第一処理剤の全固形分濃度は、0.1~30重量%、好ましくは0.3~20重量%である。濃度が低すぎると接着性能が不十分になるし、逆に高すぎると、処理液の粘度が高くなり、付着量のコントロールが難しくなる。特に第1処理剤中の有効成分が実質的に化合物(C)からなる場合には、全固形分濃度は0.1~15重量%、好ましくは0.3~10重量%とするのが望ましい。この場合には、後述する第二処理剤中にはブロックドポリイソシアネート化合物(D')またはエチレン尿素化合物(E)を配合することが好ましい。

【0024】一方、第一処理剤中に化合物(C)の他にブロックドポリイソシアネート化合物(D)およびゴムラテックス(E)を配合する場合には、全固形分濃度は1~30重量%、好ましくは3~20重量%とするのが望ましい。

【0025】次に本発明の第二処理剤は、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスを含む組成物であるが、ここに使用するレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスは通常RFLと呼ばれているものであり、レゾルシンとホルムアルデヒドのモル比は1:0.1~1:8、好ましくは1:0.5~1:5、特に好ましくは1:1~1:4の範囲で用いられる。

【0026】またゴムラテックスとしては、例えば天然ゴムラテックス、スチレン・ブタジエン・コポリマーラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックス、ニトリルゴムラテックス、クロロブレンゴムラテックス等があり、これらを単独または併用して使用する。なかでも、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックスを単独使用または併用使用するのが好ましい。併用使用の場合には、全ラテックス重量の1/2量以上使用した場合が優れた性能を示す。

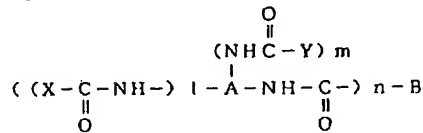
【0027】レゾルシン・ホルマリンとゴムラテックスとの配合比率は、後述するブロックドポリイソシアネート化合物(D')および/またはエチレン尿素化合物(F)の添加割合によって変化するが、固形分量比で前者:後者は1:1~1:15、好ましくは1:3~1:12の範囲が望ましい。ゴムラテックスの比率が少なすぎると処理されたポリエステル繊維材料が硬くなり耐疲労性が悪くなる。逆に多すぎると満足すべき接着力、ゴム付着率が得られない。

【0028】第二処理剤のRFLには、ブロックドポリイソシアネート化合物(D')および/またはエチレン尿素化合物(F)を添加することが望ましい。ここで用いられるブロックドポリイソシアネート化合物(D')は、前述のブロックドポリイソシアネート化合物(D)と同様に脂肪族、脂環族もしくは芳香族のポリイソシアネートとオキシム、フェノール、カプロラクタム等のブ

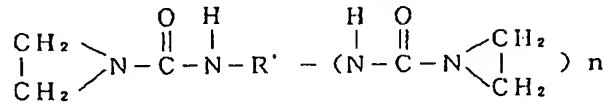
ロック化剤とを反応させて得られたものであれば特に制限されないが、なかでも下記一般式(化6)で表される水溶性ブロックダイソシアネートが好ましい。

【0029】

【化6】



\* 10 【化7】



【0033】式中、R' は芳香族または脂肪族の炭化水素残基を表し、nは0、1または2である。これらの添加剤は通常乳化剤を使用して水分散系で使用される。

【0034】上記ブロックポリイソシアネート化合物(D')やエチレン尿素化合物(F)は、単独あるいは併用して添加することができるが、これらの添加率は、上記RFLの固形分を基準として、その合計量を0.5~30重量%、好ましくは1.0~20重量%とすることが望ましい。この添加量が少ないと接着力、ゴム付着率が低下してくる。一方、添加量が多くなると処理剤の粘度が著しく上昇して繊維材料の処理操作が困難となる。そのうえ、接着力、ゴム付着率が飽和値に達してこの添加量を増やしただけの効果が上がらず、コストが上昇するだけであり、また処理後の繊維材料は著しく硬くなり、強力が低下してくる。したがって、上記の第二処理剤は通常、全固形分を10~25重量%含有するように調整される。

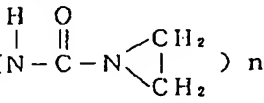
【0035】第一処理剤および第二処理剤をポリエステル繊維材料へ付着せしめるには、ローラーによる塗布、ノズルからの噴霧、浸漬などの任意の方法を採用することができる。ポリエステル繊維に対する固形分付着量は第一処理剤組成物として0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%、第二処理剤組成物としては0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%付着せしめるのが好適である。該繊維に対する固形分付着量を制御するためには、圧接ローラーによる絞り、スクレイパー等によるかき落とし、空気吹き付けによる吹き飛ばし、吸引、ピーターによる叩き等の手段を採用してもよい。

【0036】本発明においては、ポリエステル繊維を第一処理剤で処理した後50~180℃で0.5~5分間、好ましくは1~3分間乾燥し、ついで180℃からポリエステル繊維の融点より10℃低い温度、好ましくは220~250℃の温度で0.5~5.0分間、好ましくは1~3分間熱処理し、次いで第二処理剤のRFLを含む処理剤で処理後、80~180℃で0.5~5分間、好ましくは1~3分間乾燥し、ついで150~26

\* 【0030】式中、Aは芳香族ポリイソシアネート(PAPI)残基、Xはブロック化剤残基、Yは親水化剤残基、Bはジオール残基を表し、l、mは夫々1以上の整数で、l+mが5以下、nは2である。

【0031】またエチレン尿素化合物(F)は、例えば特公昭57-21587号公報に示されるような下記一般式(化7)で表されるエチレン尿素化合物が好ましい。

【0032】



0℃、好ましくは220~250℃の温度で0.5~5.0分間、好ましくは1~3分間熱処理する。熱処理温度が低すぎるとゴム類との接着が不十分となりやすく、一方温度が高すぎるとポリエステル繊維が熔融、融着したり、著しく硬くなったり、強力劣化を起こしたりして実用に供し得なくなる。

【0037】

【発明の作用効果】本発明の第一処理剤に含まれる化合物(C)は、塩素や臭素などのハロゲン原子やイソシアヌル酸骨格がポリエステルとの親和性を有するため、良好な接着性を発現するものと推察され、またブロックダイソシアネートおよびRFLを併用する場合には、化合物(C)中の水酸基とブロックダイソシアネートとが反応して接着剤(第一処理剤)の凝集力を高めると共に、該水酸基および形成されるウレタン結合がRFLとの親和性を発揮して接着性をさらに向上させるものと推察される。しかも、本発明の方法によれば、繊維の処理を行う際に、作業者はエポキシ化合物等の毒性の問題なく安全に作業が行える。また、本発明の方法により処理したポリエステル繊維は従来法並の接着性能を有する。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。なお、実施例においてコード剥離接着力、引抜接着力、ブライ間剥離力は次のようにして求めた値である。

〈コード剥離接着力〉処理コードとゴムとの接着力を示すものである。天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴムシート表面近くに7本のコードを埋め、150℃、30分間、50kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧力(初期値)または180℃、60分間、50kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧力(耐熱値)で加硫し、次いで、両端のコードを残し5本のコードをゴムシート面に対し90度の方向へ200mm/分の速度で剥離するのに要した力をkg/5本で示したものである。

〈コード引抜接着力〉処理コードとゴムとの剪断接着力を示すものである。コードを天然ゴムを主成分とするカ

ーカス配合の未加硫ゴムブロック中に埋め込み、150℃、30分間（初期値）または180℃、60分間（耐熱値）加硫し、次いでコードをゴムブロックから200mm/分の速度で引き抜き、引き抜きに要した力をkg/cmで表示したものである。

【0039】〈ブライ間剥離力〉処理コードとゴムとの接着力を示すものである。処理コードをコード密度27本/インチで並べ、0.4mmの未加硫ゴム2枚に挟み、得られた成形シート2枚を90度の角度をなすようにクロスブライとして、天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴム中に埋め込み150℃、30分間、50kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧力（初期値）又は180℃、60分間、50kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧力（耐熱値）で加硫した後、両ブライを200mm/分の引張り速度で剥離させるに要する力をkg/インチで表示したものである。

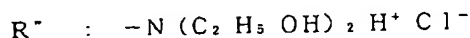
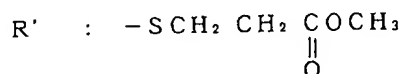
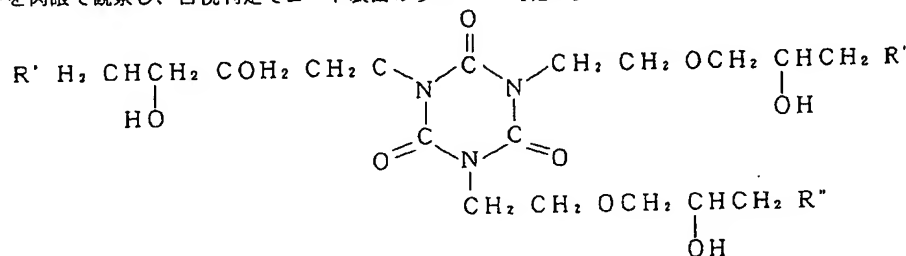
〈ゴム付着率〉繊維に対するゴムの接着性を示す尺度である。上記のブライ間剥離力測定の際にゴムから剥離されたコードを肉眼で観察し、目視判定でコード表面のう\*

\*ちゴムが付着している部分を百分率で表示したものである。

【0040】〔合成実験例〕1リットルセパラブルフラスコにイソシアヌル酸骨格を有するポリグリシジルエーテル化合物：デナコールEX-301（ナガセ化成工業株式会社製）500gを仕込み、内温を70～75℃に保ちながら、3-メルカプトプロピオン酸メチルエステル160gを30分間で滴下した。滴下終了後、75～80℃でさらに3時間攪拌反応後、80%ジエタノールアミン水溶液87.5gを内温を60～65℃に保ちながら30分間で滴下し、その後70～80℃でさらに2時間反応を行った。次いで水160gを加え、18%塩酸水溶液132gを徐々に滴下していった。この時、液は不均一から均一溶液へと変わっていった。滴下終了後、常温で1時間攪拌を行い、固形分70.6%、pH3.5の透明液体として下記のような目的とする化合物（C1）を得た。

【0041】

〔化8〕



【0042】〔実施例1～7、比較例1〕上記合成実験例で得た化合物（C1）70.8gを水929.2gに攪拌しながら加え、水に均一に溶解した。得られた配合液を第一処理剤とする。

【0043】また、10%苛性ソーダ水溶液4.4g、28%アンモニア水溶液12.8gを水314.6gに加えてよく攪拌して得られた水溶液中に、酸性触媒で反応せしめたレゾルシン・ホルマリン初期縮合物アドハーRF（保土ヶ谷化学株式会社製、43%アセトン溶液）26.7gを添加して十分に攪拌し分散させる。次にニッポール2518FS（日本ゼオン株式会社製、ビニル

液）263gおよびニッポールLX-112（日本ゼオン株式会社製、スチレン・ブタジエンコポリマー41%水乳化液）112.8gを水434.6gで希釈する。この希釈液の中に上記レゾルシン・ホルマリン初期縮合物分散液をゆっくりかきまぜながら加えてゆき、更にホルマリン（37%水溶液）11.1gを添加して均一に混合し、得られた配合液を第二処理剤-1（20%濃度）とする。また、同様にして水343.7gで希釈したゴムラテックス希釈液にレゾルシン・ホルマリン初期縮合物分散液を加えた物にホルマリンを加え、次にこの混合液中にエラストロンBN-04（第一工業製薬株式会社製、水溶性ブロックポリイソシアネート33%水溶

11

液) 90.9 gを加えて混合し、得られた配合液を第二処理剤(20%濃度)とする。

【0044】固有粘度が0.89のポリエチレンテレフタレート(常法に従って熔融紡糸、延伸し、1500デニール/192フィラメントのマルチフィラメントを得たのち、引き続き該マルチフィラメント2本を40×40T/10cmで撚糸して3000デニール/384フィラメントのコードを得た。

【0045】このコードを、コンピュータリター処理機(CAリツラー株式会社製、タイヤコード処理機)を用いて、前記第一処理剤中に浸漬した後、130℃で2分間乾燥し、引き続き230℃で1分間熱処理した。次いで、第二処理剤に浸漬した後、170℃で2分間乾燥し続いて230℃で1分間熱処理した。

【0046】得られた処理ポリエステルタイヤコードには、第一処理剤の固形分が2.2重量%、第二処理剤の固形分が2.0重量%付着していた。得られた処理コー

12

ドを天然ゴムを主成分とするカーカス配合の未加硫ゴム中に埋め込み、プレス圧力50kg/cm<sup>2</sup>でそれぞれ150℃、30分間(初期値)および180℃、60分間(耐熱値)加硫した。

【0047】第一処理剤の配合条件を表1に示すごとく種々変更して繰り返した。実験結果を表1に示す。また比較例として、化合物(C1)の代わりにデナコールEX-314(ナガセ化成工業株式会社製、グリセリンジグリシジルエーテル)(比較例1)を用いて、その他は実施例1と全く同様にして処理コードを作成し、接着性を評価した。結果を併せて表1に示す。表1から明らかに、化合物(C)を用いたものの接着レベルは、エポキシ化合物の場合(比較例1)と同等並みかそれ以上の値を示している。

【0048】

【表1】

10

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
固形分濃度 (重量%)	0.05	0.1	0.6	1.0	5.0	10.0	20.0	1.0
付着量 (重量%)	0.01	0.05	0.1	0.2	0.8	2.1	4.2	1.2
	3.8	3.5	3.1	2.9	2.8	2.2	1.9	2.6
引張接着力 (kg/cm)	10.2	14.9	16.8	17.5	17.5	17.3	17.2	17.2
	3.4	5.1	9.2	9.4	9.2	9.3	9.1	9.4
剥離接着力 (kg/5本コード)	5.3	6.8	7.6	8.0	8.3	8.1	8.1	8.2
	2.0	2.3	2.5	3.0	3.9	3.8	3.9	4.0
プライ間接着力 (kg/3cm)	17	22	26	30	30	29	29	29
	9	10	12	13	14	13	13	13
ゴム付着率 (%)	40	60	65	70	70	70	65	70
	10	20	25	30	30	30	25	30

【0049】〔実施例8～13、比較例2〕化合物(C1) 11gを水746.5gに攪拌しながら加え、水に均一に溶解する。ついでニッポール2518FS (日本ゼオン株式会社製、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーの41重量%水乳化物) 212.5gを加えてさらに攪拌し、S-3 (明成化学工業株式会社製、ε-カプロラクタムブロックダイソシアネートの25重量%水乳化物) 30gを加え均一に混合する。得られた配合液を第一処理剤とする。また、第二処理剤には実施例1と同じものを用い、実施例1と同様にポリエチレンテレフタレート繊維を処理し、加硫した。

【0050】第一処理剤の配合条件を表2に示すとおり種々変更して繰り返した。また、実施例8から第一溶剤中のブロックダイソシアネートを除いたもの (実施

例12)、ゴムラテックスを除いたもの (実施例13) についても検討した。比較例2として、化合物(C1)の代わりにデナコールEX-611 (ナガセ化成工業株式会社製、ソルビトールポリグリシジルエーテル) を用いて、その他は実施例8と全く同様にして処理コードを作成し、測定を行った。結果を表2に示す。表2から明らかなように、第一溶剤中には化合物(C)、ブロックダイソシアネート(D)およびゴムラテックス(E)の3者が共存し、かつ第二溶剤中にはブロックダイソシアネート(D')を添加した場合が、接着性が最も良好であり、また、この接着レベルはエポキシ化合物を用いた場合と同等であった。

【0051】

【表2】



15

16

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 2
C/C+D	0.5	←	←	←	1.0	0.5	0.2
E/C+D	5.7	←	←	←	28.3	—	5.7
2 溶剤固形分中の化合物 (D') (重量%)	18.0	0	18.0	0	18.0	←	←
固形分濃度 (重量%)							
1 溶剤	10.0	←	20.0	←	8.8	1.3	10.0
2 溶剤	20.0	15.0	20.0	15.0	20.0	←	←
付着量 (重量%)							
1 溶剤	1.8	1.9	3.5	3.4	3.1	0.3	1.9
2 溶剤	2.6	1.4	2.3	1.5	2.6	2.9	2.2
引抜接着力 (kg/cm)							
初期値	19.2	19.3	18.8	18.9	17.2	16.9	18.9
耐熱値	10.3	10.1	9.9	9.9	9.5	9.0	10.1
剥離接着力 (kg/5本コード)							
初期値	9.0	8.8	9.0	8.9	7.4	7.7	8.9
耐熱値	4.5	4.1	4.2	4.2	2.4	2.8	4.3
ブライ間接着力 (kg/3cm)							
初期値	34	31	33	30	26	27	33
耐熱値	18	14	16	15	12	12	16
ゴム付着率 (%)							
初期値	75	70	75	70	85	85	75
耐熱値	40	35	40	40	20	20	40

【0052】 [実施例 14~21] 実施例 8において、化合物 (C1)、ブロックポリイソシアネート (D) およびゴムラテックス (E) の配合比率を表 3 のように変更し、その他の条件は実施例 8 と同様にしてコードを処理した。結果を表 3 に示す。この表から明らかなように、 $(C) / [(C) + (D)]$  は 0.05~0.9、

$(E) / [(C) + (D)]$  は 0.5~1.5 となるように配合すると、よりレベルの高い接着性が得られることがわかる。

【0053】

【表 3】

17

18

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
C/C+D	0.03	0.06	0.8	0.9	0.5	←	←	←
E/C+D	5.0	←	←	←	0.3	0.6	14.0	16.0
付着量 (重量%)								
1溶剤	3.0	2.8	2.9	2.8	1.8	2.0	2.9	3.0
2溶剤	2.4	2.5	2.6	2.6	2.5	2.4	2.6	2.4
引抜接着力 (kg/cm)								
初期値	16.7	18.0	17.8	17.0	17.2	18.6	18.2	17.3
耐熱値	8.6	9.2	9.1	8.8	9.0	10.2	9.5	8.8
剥離接着力 (kg/5本コード)								
初期値	7.5	8.2	8.3	7.6	7.6	8.4	8.2	7.8
耐熱値	3.0	4.1	4.3	3.2	3.1	4.0	4.2	3.5
ブライ間接着力 (kg/3cm)								
初期値	23	31	32	28	23	30	31	27
耐熱値	12	14	14	11	12	13	14	12
ゴム付着率 (%)								
初期値	60	75	75	65	60	75	75	60
耐熱値	20	35	35	20	20	35	35	25

フロントページの続き

(72) 発明者 毛利 充邦  
 兵庫県龍野市龍野町中井236番地 ナガセ  
 化成工業株式会社内

(72) 発明者 藤井 悟  
 兵庫県龍野市龍野町中井236番地 ナガセ  
 化成工業株式会社内  
 (72) 発明者 岩崎 浩之  
 兵庫県龍野市龍野町中井236番地 ナガセ  
 化成工業株式会社内